

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-001377

(43)Date of publication of application : 05.01.1990

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

B41M 5/26

(21)Application number : 63-055775

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1988

(72)Inventor : UEDA TAKASHI  
MARUTA KEIICHI  
AMANO TETSUYA  
MIYAUCHI SHINOBU

(30)Priority

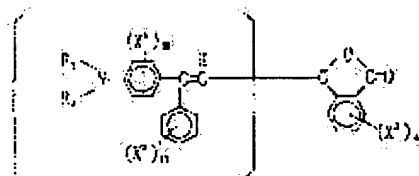
Priority number : 63 24787 Priority date : 03.02.1988 Priority country : JP

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance color forming properties and image stability by providing a thermal color forming layer comprising a specified leuco dye and a color developer on a support, and providing thereon a protective layer comprising a water-soluble high-molecular weight compound, an acidic zirconium salt and a filler.

**CONSTITUTION:** A thermal color forming layer comprising a leuco dye of formula I (R1 is an up to 8C alkyl, R2 is an up to 8C alkyl, 5-7C cycloalkyl, benzyl or phenyl, each of X1 and X2 is an up to 8C alkyl, alkoxy, F, Cl or Br, and X3 is Cl or Br) and a color developer as main constituents is provided on a surface of a support. Then, a protective layer comprising a water-soluble high-molecular weight compound, an acidic zirconium salt, as a hardener, and a filler is provided on the color forming layer to produce a thermal recording material. The color developer may be a phenolic compound, a thiophenolic compound or the like.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-1377

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)1月5日

B 41 M 5/30  
5/26

6956-2H  
6956-2H

B 41 M 5/18

1 0 4

1 0 1

E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭発明の名称 感熱記録材料

⑯特 願 昭63-55775

⑰出 願 昭63(1988)3月9日

優先権主張 ⑱昭63(1988)2月3日⑲日本(JP)⑳特願 昭63-24787

⑳発明者 上田 貴志 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉑発明者 丸田 恵一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉒発明者 天野 哲也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉓発明者 宮内 忍 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉔出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
㉕代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

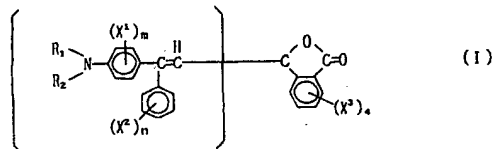
明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の表面にロイコ染料と顔色剤を主成分とする感熱発色層と、水溶性高分子、硬化剤及び填料からなる保護層を積層した感熱記録材料において、該ロイコ染料として下記一般式(I)で表わされる化合物の少なくとも1種用いるとともに、該硬化剤として酸性のジルコニウム塩を用いることを特徴とする感熱記録材料。



(式中R<sub>1</sub>は炭素数8以下のアルキル基を、R<sub>2</sub>は炭素数8以下のアルキル基、炭素数5-7のシクロアルキル基、置換基として塩素原子、臭素原子、炭素数4以下のアルキル基を有することもあるベンジル

基あるいはフェニル基を示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、炭素数8以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子を示し、m、nは0、1、2又は3を示し、(X<sup>1</sup>)<sub>m</sub>のX<sup>1</sup>同志、(X<sup>2</sup>)<sub>n</sub>のX<sup>2</sup>同志は、同一であっても異っていても良い。X<sup>3</sup>は塩素原子又は臭素原子を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料の改良に関する。

(従来技術)

感熱記録材料は一般に紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色画像が得られる。

この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いこと

などの利点により多方面に広く利用されている。

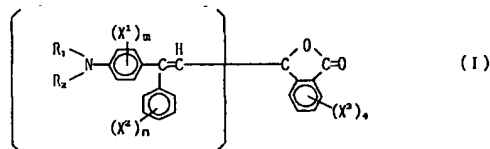
近年、光学文字読取装置やバーコード読取装置が開発され、その使用割合が増加してきているが、これらの装置において、その光源として発光ダイオードや、半導体レーザーを用いた光波長が700nm以上の光源が一般に使用されている。ところが、従来から使用されているフルオラン系、トリフェニルメタン系のロイコ染料は光吸収が700nm以上の近赤外領域にほとんどなく前記の読取装置での読取は不可能である。

近赤外領域に光吸収を有するロイコ染料はいくつかの提案がなされており、例えば、特公昭58-5940号、特開昭59-199757号、特開昭60-230890号、特開昭62-106964号の各公報に示されている。しかし、これらのロイコ染料は、ロイコ染料自体が黄色に着色していたり、地肌かぶりを生じたり、発色性や発色画像の安定性が十分でないという欠点があった。

また特開昭62-243653号、特開昭62-257970号公報には前記一般式(1)で表わされるジビニル化合物

#### 〔構成〕

本発明によれば、支持体の表面にロイコ染料と顔色剤を主成分とする感熱発色層と、水溶性高分子、硬化剤及び填料からなる保護層を積層した感熱記録材料において、該ロイコ染料として下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも1種用いるとともに、該硬化剤として酸性のジルコニウム塩を用いることを特徴とする感熱記録材料が提供される。



(式中R<sub>1</sub>は炭素数8以下のアルキル基を、R<sub>2</sub>は炭素数8以下のアルキル基、炭素数5-7のシクロアルキル基、置換基として塩素原子、臭素原子、炭素数4以下のアルキル基を有する事もあるベンジル基あるいはフェニル基を示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、炭素数8以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシ基、

物が開示されており、この化合物は淡色で発色性に優れている。しかし、溶剤や可塑剤等の薬品に接すると発色画像が消色するという問題がある。また、感熱発色層上に水溶性高分子を主成分とする保護層を塗設して薬品等に対する耐性を向上させようとした場合、硬化剤として、ホルマリン、グリオキサール、クロム-明バン-メラミン、メラミン-ホルマリン、ポリアミド樹脂、ポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂、アジリジン系化合物等の従来から知られる化合物を使用すると、ロイコ染料の発色性を阻害する傾向を示し、耐薬品性の画像安定性だけではなく、耐熱性や耐水性の発色画像の安定性も劣化するという問題が生じた。

#### 〔目的〕

本発明の目的は、近赤外領域に光吸収を有するロイコ染料を用いることにより、波長が700-1000nmである発光ダイオードや半導体レーザーを光源に使用した読取装置での読取を可能にし、かつ、発色性が高く、画像安定性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

フッ素原子、塩素原子又は臭素原子を示し、 $\ell$ 、 $m$ 、 $n$ は0、1、2又は3を示し、(X<sup>1</sup>)<sub>m</sub>のX<sup>1</sup>同志、(X<sup>2</sup>)<sub>n</sub>のX<sup>2</sup>同志は、同一であっても異っていても良い。X<sup>1</sup>は塩素原子又は臭素原子を示す。)

即ち、本発明の感熱記録材料はロイコ染料として前記一般式(1)で表わされる化合物を用い、さらに保護層に硬化剤として酸性のジルコニウム塩を含有したことにより、ロイコ染料の発色性を阻害することがなく、発色性が高くかつ、画像安定性に優れたものである。

本発明に用いられる前記一般式(1)に示される化合物の具体例を示すと次の様なものが挙げられる。

- (1) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(フェニルエテニル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド
- (2) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メチルフェニル)エテニル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド
- (3) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-

- 2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4,5,6,7-  
テトラクロロフタリド
- (4) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(p-エトキシフェニル)エテニル]-4,5,6,7-  
テトラクロロフタリド
- (5) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(m,p-ジメチルフェニル)エテニル]-4,5,6,  
7-テトラクロロフタリド
- (6) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(o-メチル-p-メトキシフェニル)エテニル]-  
4,5,6,7-テトラクロロフタリド
- (7) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノ-o-メチル  
フェニル)-2-フェニルエテニル]-4,5,6,7-テ  
トラクロロフタリド
- (8) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノ-o-クロロ  
フェニル)-2-(p-メチルフェニル)エテニル]-  
4,5,6,7-テトラクロロフタリド
- (9) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(p-クロロフェニル)エテニル]-4,5,6,7-テ  
トラクロロフタリド
- (10) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(o,p-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,5,  
6,7-テトラクロロフタリド
- (11) 3,3-ビス[2-(p-メチルブチルアミノフェニ  
ル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4,5,  
6,7-テトラクロロフタリド
- (12) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(p-オクチルフェニル)エテニル]-4,5,6,7-  
テトラクロロフタリド
- (13) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(p-ヘキシルオキシフェニル)エテニル]-4,  
5,6,7-テトラクロロフタリド
- (14) 3,3-ビス[2-(p-メチルシクロヘキシルアミ  
ノフェニル)-2-(p-メチルフェニル)エテニル]-  
4,5,6,7-テトラクロロフタリド
- (15) 3,3-ビス[2-(p-エチルベンジルアミノフェ  
ニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4,  
5,6,7-テトラクロロフタリド
- (16) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-フェニルエテニル]-4,5,6,7-テトラプロモ

フタリド

- (17) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-フェニルエテニル]-5-クロロ-4,6,7-トリ  
プロモフタリド
- (18) 3,3-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-5,6-ジク  
ロロ-4,7-ジプロモフタリド

本発明に用いられる酸性のジルコニウム塩の具  
体例として次のようなものが挙げられる。硝酸ジ  
ルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウ  
ム、酸塩化ジルコニウム、酸塩化ジルコニウムの  
無機高分子。

本発明の保護層に含有させる水溶性高分子とし  
ては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチル  
セルロース、メチルセルロース、カルボキシメチ  
ルセルロース、デンプン及びその誘導体、カゼイ  
ン、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、  
ポリアクリルアミド、スチレン、マイレン酸共  
重合体などが通常用いられる。

填料として、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、

マグネシア、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アル  
ミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、  
タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の  
無機系微粉末の他、スチレン/メタクリル酸共重  
合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末も添  
加できる。

本発明においては、前記一般式(1)で示される  
ロイコ染料を用いるが、必要に応じ、他のロイコ  
染料を併用することもできる。このようなロイコ  
染料としては、この種の感熱材料に適用されてい  
るものが任意に適用され、例えば、トリフェニル  
メタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オ  
ーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化  
合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染  
料の具体例としては、例えば、以下に示すような  
ものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリ  
ド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラ  
ン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、  
3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリ  
ノフルオラン、

3-N-エチル-N-アミル-6-メチル-7-アニリノフ  
ルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフ  
ルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メ  
チル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフル  
オラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)  
アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-ク  
ロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリ  
クロロメチルアニリノ)フルオラン、

エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエ  
ニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフ  
エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェ  
ニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフ  
エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェ  
ニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェ  
ニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'  
-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロビル-トリフルオ  
ロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリ  
ノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベン  
ジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフエニル)  
メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェ

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)  
フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)  
フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-  
7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-  
メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノ  
フルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメ  
チルアニリノ)フルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-  
(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリ  
ノ-ピリロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリ  
ノ-ピリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフ

ニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-7-(α-フ  
エニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニ  
ルフエニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェ  
ニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、

2-クロロ-3-(N-メチルトリルイジノ)-7-(p  
-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル  
-7-アニリノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオ  
ラン、

3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,  
3')-6'-ジメチルアミノフタリド、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)  
-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-  
ブromoフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオ

ラン、

3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン等。

また、本発明においては、用いられる顔色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、

4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール

4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリ

ーブチルフェノール)、

4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、

4,4'-ジフェノールスルホン、

4,4'-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4,4'-ジフェノールスルホキシド、

p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、

プロトカテキユ酸ベンジル、

没食子酸ステアリル、

没食子酸ラウリル、

没食子酸オクチル、

1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、

1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、

1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、

1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロパン、

N,N'-ジフェニルチオ尿素、

N,N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、

サリチルアニリド、

5-クロロ-サリチルアニリド、

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、

2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、

1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、

ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、

1,3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、

1,4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、

2,4'-ジフェノールスルホン、

3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、

$\alpha, \alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $\alpha$ -メチルトルエン、

チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、

テトラブロモビスフェノールA、

テトラブロモビスフェノールS等。

本発明においては、前記ロイコ染料、顔色剤及び補助成分を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができる。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘

導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等が挙げられる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料、顕色剤及び補助成分と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、

ジフェニルカーボネート、テレフタル酸ジベンジルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、1,4-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジベンジルオキシナフタレン、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ビス(フェノキシ)ブタン、1,4-ビス(フェノキシ)-2-ブテン、ジベンゾイルメタン、1,4-ビス(フェニルチオ)ブタン、1,4-ビス(フェニルチオ)-2-ブテン、1,3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェニル、p-アリールオキシビフェニル、p-プロパギルオキシビフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、1,3-ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフィド、1,1-ジフェニルエタノール、1,1-ジフェニルプロパノール、p-(ベンジルオキシ)ベンジルアルコール、1,3-ジフェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイルル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカ

例えば、填料、界面活性剤、熱可融性物質(又は滑剤)等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

また熱可融性物質としては、例えば、ステアリン酸、ペヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、ペヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、β-ベンジルオキシナフタレン、β-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル、

ルバモイルベンゼン等が挙げられる。

なお、本発明においては、支持体と感熱発色層の間に、必要に応じ、アンダーコート層を設けることも可能である。この場合、アンダーコート層を構成する成分としては、前記のフィラー、結合剤、熱可融性物質、界面活性剤等を用いることができる。

本発明の感熱記録材料は、従来のもと同様に種々の分野において利用されるが、殊に、その優れた近赤外光吸収特性を利用して、光学文学読取り装置用や、ラベルバーコーダー、バーコードリーダーの記録読取り用の記録材料として利用することができる。

なお、本発明の記録材料を感熱記録型ラベルシートとして使用する場合、支持体の一方の面に前記したロイコ染料及び顕色剤を含む感熱発色層を設け、支持体の他方の面に接着剤層を介して剥離台紙を設けた構造のものにすればよい。

〔効 果〕

本発明の感熱記録材料は、ロイコ染料として前

記一般式(1)で表わされる化合物を用いたことから、発色画像が近赤外領域の光吸収を有するので、光源に発光ダイオードや半導体レーザーを使用した光学文字読取装置やバーコード読取装置での読取を可能とし、さらに酸性のジルコニウム塩を硬化剤とした保護層を設けてあるので、発色性が高くかつ画像安定性に優れたものである。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例 1

下記組成からなる(A)~(B)液をサンドグライNDERで2~4時間分散して各液を調整した。

#### 〔A液〕

3,3'-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エチニル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド	20部
10%ポリビニルアルコール水溶液	20部
水	60部

キャレンダがけして本発明の記録材料を作成した。

#### 実施例 2

実施例1の(A液)の3,3'-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エチニル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリドの代わりに、3,3'-ビス[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メチルフェニル)エチニル]-4,5,6,7-テトラプロモフタリドを用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 3

実施例1の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりに酸塩化ジルコニウムを用いた以外は実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 4

実施例1の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりに硫酸ジルコニウムを用いた以外は実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### 実施例 5

実施例1の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりに酢酸ジルコニウムを用いた以外は

#### 〔B液〕

4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアリルジフェニルスルホン	20部
炭酸カルシウム	20部
10%ポリビニルアルコール	40部
水	120部

また(C液)を下記組成の様に混合攪拌して調整した。

#### 〔C液〕

酸塩化ジルコニウムの無機高分子	10部
30%ステアリン酸亜鉛分散液	3部
シリカ	3部
10%ポリビニルアルコール	100部
水	200部

次に、(A液)及び(B液)を重量比1:3になる様に混合攪拌し、感熱発色剤塗布液を調整した。

この塗布液を坪量52g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥重量が2~3g/m<sup>2</sup>になる様に塗布し乾燥した。その上に(C液)を乾燥重量が2~3g/m<sup>2</sup>になる様に塗布し、乾燥した後、ベック平滑度が500~3000秒になる様に

実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 1

実施例1の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりにポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 2

実施例1の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりにアジリジン系化合物を用いた以外は実施例1と同様に感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 3

実施例2の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりにポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂を用いた以外は実施例2と同様にして比較用の感熱記録材料を作成した。

#### 比較例 4

実施例2の(C液)の酸塩化ジルコニウムの無機高分子の代わりにアジリジン系化合物を用いた以外は実施例2と同様にして比較用の感熱記録材料を作成した。



以上の様にして得られた感熱記録材料について、下記に示す様な方法で動的発色感度及び耐熱性、耐油性、耐可塑剤性、耐水性、耐湿湿性の各試験を行い波長900nmにおける反射率を測定した。その結果を表-1に示す。

i) 動的発色感度

松下電子部品(株)製、薄膜ヘッドを有する印字実験装置にて、ヘッド電圧0.68v/dot、1ライン記録時間10ms/d、走査線密度8×3.85ドット/mmの条件でパルス巾0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0msで印字を行い、各パルス巾での印字画像の反射率を測定した。

ii) 保存性試験

動的発色感度の試験と同様にパルス巾を0.9msで印字を行い試験サンプルとした。

ii)-① 耐熱性…上記の印字サンプルを70℃、乾燥条件下で24時間放置した後の画像部及び反射率を測定した。

ii)-② 耐油性…上記の印字サンプルの表面に綿実油を塗布して、40℃、乾燥条件下で24

時間放置した後の画像部の反射率を測定した。

ii)-③ 耐可塑剤性…上記の印字サンプルの表面に塩ビラップを10枚重ね、5kgの荷重をかけて、40℃、乾燥条件下で24時間放置した後の画像部の反射率を測定した。

ii)-④ 耐水性…上記の印字サンプルを20℃の水に24時間浸漬した後、室温下で乾燥し、画像部の反射率を測定した。

ii)-⑤ 耐湿湿性…上記の印字サンプルを40℃-90%RHの条件下で24時間放置した後の画像部の反射率を測定した。

iii) 反射率の測定

印字画像部の900nmでの反射率を日立330型分光光度計で測定した。

表-1

		動的発色特性						保存性				
		0.5ms	0.6ms	0.7ms	0.8ms	0.9ms	1.0ms	耐熱性	耐油性	耐可塑剤性	耐水性	耐湿湿性
実施例1	1	56.2	22.5	10.6	6.8	5.9	5.5	6.0	6.9	7.2	10.6	7.1
"	2	74.1	45.5	23.9	14.6	12.5	12.3	14.3	14.8	15.2	21.8	15.3
"	3	57.5	23.9	12.0	8.2	7.2	6.1	7.5	8.1	9.0	12.3	7.8
"	4	57.2	23.3	11.8	7.9	6.8	6.0	7.2	7.9	8.8	11.8	7.4
"	5	58.0	24.2	12.5	8.8	7.7	7.1	8.0	8.5	9.7	12.9	8.1
比較例1	1	56.8	22.9	13.0	8.9	7.6	7.5	12.7	30.1	96.9	27.2	13.2
"	2	79.6	38.4	17.3	9.8	9.6	9.2	10.2	16.3	87.7	18.4	9.6
"	3	78.2	46.2	24.5	15.5	13.3	13.2	23.2	45.9	97.2	41.4	25.1
"	4	84.1	61.5	35.4	21.5	14.8	14.6	16.6	25.1	91.5	26.2	15.9

表-1から明らかなように、本発明の感熱記録材料は、比較例のものに比べて、発色性が高くかつ、耐油性、耐可塑剤をはじめ各保存試験での画像安定性に優れるものである。

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 弁理士 池 浦 敏 明  
(ほか1名)